PATENT

Attorney Docket No. 7372/72252

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

FUKADA et al.

Application No.: (New Application)

Filed: Herewith

For: BLOWN FILM

December 21, 2001

CLAIM OF PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents Washington, D.C. 20231

Dear Sir:

Submitted herewith in the above-identified application, through the undersigned attorney, Applicants hereby request that their above-identified application be treated as entitled to the right accorded by Title 35, U.S. Code, Section 119, having regard to the application, whereby certified copy JP -2000-392263, filed 25 December 2000, of the priority document is enclosed.

Respectfully submitted,

FITCH, EVEN, TABIN & FLANNERY

Kendrew H. Colton

Registration No. 30,368

Fitch, Even, Tabin & Flannery 1801 K Street, N.W. Suite 401L Washington, D.C. 20006-1201 Telephone No. (202) 419-7000 Facsimile No. (202) 419-7007

日本 国 特 許 庁 JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年12月25日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-392263

出 願 人 Applicant(s):

住友化学工業株式会社

2001年 9月27日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office





【書類名】

特許願

【整理番号】

P152349

【提出日】

平成12年12月25日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

B32B 27/00

B29C 47/00

【発明者】

【住所又は居所】

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

【氏名】

深田 雅宣

【発明者】

【住所又は居所】

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

【氏名】

笠原 達也

【発明者】

【住所又は居所】

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

【氏名】

永松 龍弘

【特許出願人】

【識別番号】

000002093

【氏名又は名称】

住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】

100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】

久保山 隆

【電話番号】

06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】

100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】

神野 直美

【電話番号】

06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】

100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】

06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

010238

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インフレーションフィルムおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ヘイズ値が10%以下であり、MD方向の引裂強度の値が110kN/m以上であり、1%正割弾性率(1%SM)の値が190MPa以上である空冷インフレーションフィルム。

【請求項2】

フィルム表面の平均粗さRaが、30nm以下である請求項1記載の空冷インフレーションフィルム。

【請求項3】

3層以上の多層フィルムであって、両表面層が下記の樹脂1からなり、中間層の少なくとも1層が下記の樹脂2からなる請求項1または2記載の空冷インフレーションフィルム。

(樹脂1)シングルサイト触媒を用いて重合して得られた直鎖状低密度ポリエチレン

(樹脂2)高圧ラジカル重合法により得られた低密度ポリエチレン、および上記樹脂1よりも2℃以上高い結晶化温度をもつ直鎖状低密度ポリエチレンからなる樹脂

【請求項4】

樹脂2が、高圧ラジカル重合法により得られた低密度ポリエチレン 50~5 重量%、および上記樹脂1よりも2℃以上高い結晶化温度をもつ直鎖状低密度ポリエチレン 50~95重量%からなる樹脂である請求項3記載の空冷インフレーションフィルム。

【請求項5】

両表面層用として下記の樹脂1を使用し、中間層の少なくとも1層用として下記の樹脂2を使用して、空冷インフレーション法によりフィルム加工する空冷インフレーションフィルムの製造方法。

(樹脂1) シングルサイト触媒を用いて重合して得られた直鎖状低密度ポリエチ

レン

(樹脂2) 高圧ラジカル重合法により得られた低密度ポリエチレン、および上記 樹脂1よりも2℃以上高い結晶化温度をもつ直鎖状低密度ポリエチレンからなる 樹脂

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明はインフレーションフィルムおよびその製造方法に関する。

【従来の技術】

[0002]

インフレーションフィルムは包装用途に多く用いられている。最近、容器リサイクル法施行等の影響により、そのようなフィルムはより薄肉化を求められている。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、かかる要望に対応してフィルムを薄肉化しようとすると、強度 の低下やハンドリング性の悪化を招き、規格袋用フィルム等のフィルムとして求 められる基本的な性能を十分満足することが困難な状況にあった。

かかる状況下、本発明の目的は、薄くしても丈夫で、しっかりとした感触があり、透明性の高いインフレーションフィルムおよびその製造方法を提供することにある。

[0004]

【課題を解決するための手段】

本発明は、ヘイズ値が10%以下であり、MD方向の引裂強度の値が110kN/m以上であり、1%正割弾性率(1%SM)の値が190MPa以上である空冷インフレーションフィルムにかかるものである。また本発明は、両表面層用として下記の樹脂1を使用し、中間層の少なくとも1層用として下記の樹脂2を使用して、空冷インフレーション法によりフィルム加工する空冷インフレーションフィルムの製造方法にかかるものである。

(樹脂1)シングルサイト触媒を用いて重合して得られた直鎖状低密度ポリエチ レン

(樹脂2)高圧ラジカル重合法により得られた低密度ポリエチレン、および上記樹脂1よりも2℃以上高い結晶化温度をもつ直鎖状低密度ポリエチレンからなる樹脂

以下、本発明を詳細に説明する。

[0005]

【発明の実施の形態】

フィルムの透明性を表す指標の一つとしてヘイズ値があり、この値が小さいほど透明性が良好である。透明性を必要とする用途においては、より高透明なフィルムの方が透視感がよく、より好まれる。本発明のインフレーションフィルムは、このヘイズ値が10%以下である。ヘイズ値はフィルムの厚みに依存するところもあり、一般に厚みが厚くなるほどヘイズ値は大きくなる傾向にある。本発明におけるインフレーションフィルムのヘイズ値としては、特に厚みは限定しないが、厚みが50μm以下の場合には7%以下、30μm以下の場合には5%以下であることがより好ましい。

[0006]

へイズ値には、フィルム表面に由来する外部へイズとフィルム内部に由来する 内部へイズとに分けて測定可能である。フィルム表面の粗さは外部へイズや光沢 に影響を与え、一般に表面の凹凸が大きく粗いほど外部へイズや光沢が悪化し、 凹凸が小さいほど外部へイズや光沢が良くなる。本発明のフィルム表面の平均粗 さRaの値は30nm以下が好ましい。

[0007]

本発明におけるインフレーションフィルムの引裂強度としては、MD方向の引 裂強度の値が110kN/m以上であり、好ましくは130~300kN/mで ある。本発明のインフレーションフィルムは引裂強度が強く、薄くしても丈夫な フィルムとなる。

[0008]

本発明におけるインフレーションフィルムは、1%正割弾性率(1%SM)の

値が190MPa以上であり、好ましくは220~300MPaである。1%S Mの値が低すぎると、腰が柔らかくなり、また自動包装適性や開口性などのハンドリング性に劣るため、好ましくない。本発明のインフレーションフィルムは1%SMの値が十分高いため、厚みが薄くなっても腰が強く、自動包装適性や開口性に優れ、フィルムの薄肉化達成のための基礎的な用件を具備している。

[0009]

インフレーションフィルムの製造方法としては、一般に冷却方法により空冷インフレーション法と水冷インフレーション法とが挙げられる。本発明におけるフィルムは空冷インフレーション法により製造される空冷インフレーションフィルムであって、製造時の生産性に優れる。

[0010]

本発明のフィルムの好ましい具体例としては、3層以上の多層フィルムであって、両表面層が下記の樹脂1からなり、中間層の少なくとも1層が下記の樹脂2からなる空冷インフレーションフィルムが挙げられる。

(樹脂1)シングルサイト触媒を用いて重合して得られた直鎖状低密度ポリエチ レン

(樹脂2)高圧ラジカル重合法により得られた低密度ポリエチレン、および上記 樹脂1よりも2℃以上高い結晶化温度をもつ直鎖状低密度ポリエチレンからなる 樹脂

[0011]

樹脂1はシングルサイト触媒を用いて重合して得られた直鎖状低密度ポリエチレンである。ここでいうシングルサイト触媒とは、均一な活性種を形成しうる触媒であり、通常メタロセン系遷移金属化合物や非メタロセン系遷移金属化合物と活性化用助触媒とを接触させることにより調整される。

かかるシングルサイト触媒を用いて重合して得られた直鎖状低密度ポリエチレンを用いることにより、本発明のフィルムは引裂強度(中でもMD方向の引裂強度)により優れ、好ましい。

[0012]

ここで用いるシングルサイト触媒として好ましくは、メタロセン系遷移金属化

合物と活性化用助触媒とを接触させることにより調整された触媒であり、より好 ましくは、一般式 ML_aX_{n-a} (式中、Mは元素の周期律表の第4族またはラン タナイド系列の遷移金属原子である。Lはシクロペンタジエン形アニオン骨格を 有する基またはヘテロ原子を含有する基であり、少なくとも1つはシクロペンタ ジエン形アニオン骨格を有する基である。複数のLは架橋していてもよい。Xは ハロゲン原子、水素原子または炭素原子数1~20の炭化水素基である。nは遷 移金属原子Mの原子価を表し、aは0<a≦nを満足する整数である。)で表さ れる遷移金属化合物と活性化用助触媒とを接触させることにより調整された触媒 であり、該遷移金属化合物は単独または2種類以上組み合わせて用いられる。活 性化用助触媒としては、メタロセン系遷移金属化合物や非メタロセン系遷移金属 化合物とともに用いることによりオレフィン重合活性を与えるものであり、アル モキサン化合物を含む有機アルミニウム化合物、および/またはトリフェニルメ チルテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N-ジメチルアニリ ニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート等のホウ素化合物が用い られる。また、シングルサイト触媒は、 SiO_2 、 Al_2O_3 等の無機担体、エチ レン、スチレン等の重合体等の有機ポリマー担体を含む粒子状担体を組み合わせ て用いても良い。

[0013]

樹脂1や樹脂2にいう直鎖状低密度ポリエチレンとは、エチレンと炭素原子数3~12のα-オレフィンとの共重合体であって、ポリエチレン結晶構造を有するものをいう。該炭素原子数3~12のα-オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1などを例示することができる。引裂強度の観点から、特に4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1がより好ましい。

[0014]

前記樹脂1のMFR値としては、フィルム成形時におけるバブル安定性や引裂強度の観点から、0.1~50g/10分が好ましく、0.5~10g/10分が更に好ましい。MFR値が低すぎると押出機の負荷が高くなり好ましくなく、高すぎると成形安定性が悪くなり、またブロッキングや引裂強度の低下も招きか

ねず好ましくない。ここでいうMFRとは、JIS-K7210に規定された方法により測定されたものをいう。

[0015]

前記樹脂1の密度としては、フィルム成形時におけるバブル安定性や得られるフィルムの光学的性質、引裂強度の観点から、 $880\sim937$ k g $/m^3$ が好ましく、 $900\sim925$ k g $/m^3$ が更に好ましい。密度が高すぎると光学的性質が悪化し、引裂強度も低下するため好ましくない。ここでいう密度とは、JIS K 6760-1981 に規定された方法により測定されたものをいう。

[0016]

前記樹脂2は、高圧ラジカル重合法により得られた低密度ポリエチレン、および上記樹脂1よりも2℃以上高い結晶化温度をもつ直鎖状低密度ポリエチレンからなる樹脂である。透明性の観点から前記樹脂2に含まれる直鎖状低密度ポリエチレンは、前記樹脂1よりも2℃以上高い結晶化温度を持つものが好ましく、4~20℃以上高いことがより好ましい。前記樹脂2に含まれる直鎖状低密度ポリエチレンの結晶化温度が十分高いと、フィルム表面の凹凸が小さくなり透明性が良好となり好ましい。なお表面はフィルムの両側にあり、樹脂1として両表面層にそれぞれ異なるものを用いることもできるが、その場合の樹脂2に含まれる直鎖状低密度ポリエチレンの結晶化温度の規定は、より高い結晶化温度の樹脂1を基準とする。

[0017]

前記樹脂 2 に含まれる低密度ポリエチレンのMFR値としては、成形安定性の観点から $0.1 \sim 100$ g / 10 分が好ましく、 $0.2 \sim 10$ g / 10 分がさらに好ましい。MFR値が低すぎると押出機の負荷が高くなり好ましくなく、高すぎると成形安定性が悪くなり、またブロッキングや引裂強度の低下を招きかねず好ましくない。また、前記樹脂 2 に含まれる低密度ポリエチレンの密度としては、透明性の観点から $915 \sim 935$ k g $/ m^3$ が好ましく、 $918 \sim 925$ k g $/ m^3$ がより好ましい。さらに、前記樹脂 2 に含まれる低密度ポリエチレンのSR値としては、透明性の観点から $1.3 \sim 1.6$ が好ましく、 $1.4 \sim 1.55$ がより好ましい。

[0018]

樹脂 2 に含まれる直鎖状低密度ポリエチレンの密度としては、フィルム成形時におけるバブル安定性や得られるフィルムの剛性の観点から、900~940 kg/ m^3 が好ましく、920~935 kg/ m^3 が更に好ましい。

樹脂2に含まれる直鎖状低密度ポリエチレンとしては、フィルムの引裂強度の 観点から、シングルサイト触媒を用いて重合して得られた直鎖状低密度ポリエチ レンがより好ましい。

[0019]

樹脂2の直鎖状低密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンの配合比率としては、好ましくは低密度ポリエチレンが樹脂2全体のうちの5~50重量%、より好ましくは10~30重量%である。配合比率がこの範囲にあると、成形時のバブル安定性や、フィルムの透明性、引裂強度により優れ、好ましい。

[0020]

前記樹脂1と前記樹脂2のMFR値の関係としては、前記樹脂2のMFR値が 前記樹脂1のMFR値より同等か小さいことが好ましい。前記樹脂2のMFR値 が前記樹脂1のMFR値より大きい場合、フィルムの外観が悪化する場合がある ため好ましくない。両表面のそれぞれの樹脂1のMFR値が異なる場合はMFR 値のより低い方を基準とする。

[0021]

多層フィルムの層比としては、特に限定はしないが生産性や物性バランスの観点から表面層:中間層=4:1~1:4の範囲が好ましい。

[0022]

中間層が2層以上の層からなる場合、いずれか1層が条件を満たしていればよい。

[0023]

本発明の空冷インフレーションフィルムは、例えば、両表面層用として上記の 樹脂1を使用し、中間層の少なくとも1層用として上記の樹脂2を使用して、空 冷インフレーション法によりフィルム加工することにより製造される。

成形条件としては通常、加工温度140~220℃、ブロー比1.5~5.0

引取速度5~150m/min、厚み10~200μmの範囲で成形される。

[0024]

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づき説明する。ただし、下記の実施例は単なる例示であり、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

評価方法等は下記のとおりとした。

[0025]

(a) ヘイズ (単位:%)

JIS-K210に規定された方法で測定した。

[0026]

(b) 引裂強度(単位: k N/m)

JIS-K7128に規定された方法で測定した。

[0027]

(c) 1%正割弾性率(単位:MPa;以下「1%SM」と略記する)

フィルムの加工方向(MD)、またはその直角方向(TD)に巾2cmの試験 片を切り出し、引張試験機にチャック間距離6cmで取り付け、5mm/分の速 度で引っ張り、1%伸びたときの応力から100×(応力)/(断面積)[MP a]の式で計算した。

[0028]

(d)フィルム表面の平均粗さRa(単位: n m)

<サンプリング>

フィルム表面に1分間アセトンを流して洗浄したのち、試料台上に両面粘着シールで固定した。その後、静電気除去器(フィーサ(株)製ダイナック PB-160B)で試料の静電気を十分除去した。

<測定>

原子間力顕微鏡 (AFM) で試料表面の凹凸を測定した (測定視野:100μm×100μm)。

〇観察条件

・観察部 : D3000型大型サンプル観測システム (Digital Instrume

nts 社製)

・制御部 : NanoScope IIIa (Digital Instruments 社製; Ver.4.23r1)

・測定モード : Tapping

・データタイプ:Height

• Scan Rate : $0.5 \sim 1 \text{ Hz}$

・ライン数:512 ライン

・データポイント数:512 点/ライン

・傾き補正 : 「Real time Planefit」機能 (Line) を用いて傾き補正を行った。

〇使用プローブ

· 名称 : TESP (Nanosensors 社製)

·材質 :Si 単結晶

・カンチレバーの形状:シングルビーム型

・カンチレバーのバネ定数: 21 ~ 78 N/m

・探針先端の曲率半径: 5 ~ 20 nm

· 探針長 : 10 ~ 15 μm

・探針の1/2コーンアングル: 18 度前後

<データ処理>

AFM 制御ソフトの「Flatten」機能 (Order 1) を使用して湾曲補正、ノイズ除去を行った。

湾曲補正、ノイズ除去を行って得られた画像から、 AFM 制御ソフトの計測機能「Roughness」を使用してフィルム表面の平均粗さRaを計算した。

〇使用ソフト

· 名称 : NanoScope IIIa (Digital Instruments 社製; Ver.4.23r1) 【0029】

(e)結晶化温度(単位:°)

示差走査熱量計 (パーキンエルマー社製DSC)を用いて、予め試料10mgを窒素雰囲気下で150℃で4分間加熱溶融した後、5℃/分の降温速度で40 ℃まで降温した。得られたカーブの最大ピークのピーク温度を結晶化温度とした [0030]

「実施例1]

両表面層に住友化学工業(株)社製気相法メタロセン系エチレンーへキセンー 1 共重合体であるスミカセンE FV403(密度=919kg/m³、MFR = 4 g/10分、結晶化温度=104℃)を用い、中間層には住友化学工業(株)社製気相法メタロセン系エチレンーへキセンー1 共重合体であるスミカセンE FV404(密度=927kg/m³、MFR=4g/10分、結晶化温度=109℃)80重量部と住友化学工業(株)社製高圧ラジカル重合法低密度ポリエチレンであるスミカセン F200-0 (密度=923kg/m³、MFR=2g/10分)20重量部とをドライブレンドした樹脂混合物を用い、以下に示す加工条件下でインフレーションフィルムを製造した。

①インフレーション成形装置: (株)プラコー社製共押出インフレーション成形機

②ダイ:3種3層共押出ダイ

ダイ径:150mmφ、リップギャップ:2.0mm

③成形温度:150℃

④押出量 : 40kg/hr

⑤厚み : 50μm

⑥ブロー比: 2. 2

⑦引取速度: 14 m/min

⑧層比 : 内層:中間層:外層=1:2:1

[0031]

[実施例2]

両表面層に前記スミカセンE FV403を用い、中間層には住友化学工業(株)社製マルチサイト触媒/高圧イオン重合法エチレンーへキセンー1共重合体であるスミカセン α FZ203-0 (密度=931kg/m³、MFR=2g / 10分、結晶化温度=111 $^{\circ}$) 80重量部と前記スミカセン F200-0 20重量部とをドライブレンドした樹脂混合物を用い、成形温度を170 $^{\circ}$ と

した以外は実施例1と同様の加工条件下でインフレーションフィルムを製造した

[0032]

[比較例1]

両表面層および中間層に前記スミカセンE FV403を用い、実施例1と同様の加工条件下でインフレーションフィルムを製造した。

[0033]

「比較例2]

両表面層および中間層に前記スミカセンE FV403を80重量部と前記スミカセン F200-0を20重量部とをドライブレンドした樹脂混合物を用い、実施例1と同様の加工条件下でインフレーションフィルムを製造した。

[0034]

[比較例3]

両表面層に前記スミカセンE FV403を用い、中間層には前記スミカセンE FV404を用い、実施例1と同様の加工条件下でインフレーションフィルムを製造した。

[0035]

「比較例4]

両表面層に住友化学工業(株)社製マルチサイト触媒/高圧イオン重合法エチレンーへキセンー1共重合体であるスミカセン α FZ202-0 (密度=92 1 kg/m^3 、MFR=2g/10分、結晶化温度=106°C)を用い、中間層には前記スミカセン α FZ203-0 80重量部と前記スミカセン F200-0 20重量部とをドライブレンドした樹脂混合物を用い、成形温度を170°Cとした以外は実施例1と同様の加工条件下でインフレーションフィルムを製造した。

[0036]

[比較例5]

両表面層に前記スミカセンE FV403を用い、中間層には住友化学工業 (株)社製気相法メタロセン系エチレン-ヘキセン-1共重合体であるスミカセン

E FV402 (密度=915kg/m³、MFR=4g/10分、結晶化温度 =104℃) 80重量部と前記スミカセン F200-0 20重量部とをドライブレンドした樹脂混合物を用い、実施例1と同様の加工条件下でインフレーションフィルムを製造した。

[0037]

評価結果: 得られた各種フィルムの評価結果を表1に示す。

【表1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
平均粗さRa (nm)	1 9	1 6	7 1	2 9	2 4	1 2	6 9
ヘイズ (%)	5.8	7. 6	33. 6	8. 1	11. 5	6. 0	27. 0
引裂強度 (MD) (k N/m)	174	136	141	8 3	165	4 3	128
1%SM (MD) (MPa)	220	230	179	173	214	240	160
1%SM (TD) (MPa)	220	260	172	191	223	280	166

[0038]

【発明の効果】

以上詳述したように本発明によれば、薄くしても丈夫で、しっかりとした感触があり、透明性の高いインフレーションフィルムおよびその製造方法が提供される。

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】薄くしても丈夫で、しっかりとした感触があり、透明性の高いインフレーションフィルムおよびその製造方法を提供すること。

【解決手段】ヘイズ値が10%以下であり、MD方向の引裂強度の値が110kN/m以上であり、1%正割弾性率(1%SM)の値が190MPa以上である空冷インフレーションフィルム。両表面層用として下記の樹脂1を使用し、中間層の少なくとも1層用として下記の樹脂2を使用して、空冷インフレーション法によりフィルム加工する空冷インフレーションフィルムの製造方法。

(樹脂1)シングルサイト触媒を用いて重合して得られた直鎖状低密度ポリエチレン

(樹脂2)高圧ラジカル重合法により得られた低密度ポリエチレン、および上記 樹脂1よりも2℃以上高い結晶化温度をもつ直鎖状低密度ポリエチレンからなる 樹脂

【選択図】なし

出願人履歴情報

識別番号

[000002093]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名

住友化学工業株式会社

lnventor(s):(3)

NAME:

Masanori FUKADA

(JAPANESE CHARACTERS) 深田 雅宣

NATIONALITY: JAPANESE

ADDRESS: 2085-205. Goi. Ichihara-shi. Chiba. JAPAN

(JAPANESE CHARACTERS)

千葉県市原市五井 2085-205

NAME -

Tatsuya KASAHARA

(JAPANESE CHARACTERS) 笠原 達也

NATIONALITY: JAPANESE

ADDRESS: 4-18-3-C102, Kuranamidai, Sodegaura-shi, Chiba, JAPAN

(Japanese characters) 千葉県袖ヶ浦市蔵波台

千葉県袖ヶ浦市蔵波台 4-18-3-C102

NAME:

Tatsuhiro NAGAMATSU

(JAPANESE CHARACTERS) 永松 龍弘

NATIONALITY: JAPANESE

ADDRESS: 1-9-511, Yushudainishi, Ichihara-shi, Chiba, JAPAN

(JAPANESE CHARACTERS)

千葉県市原市有秋台西 1-9-511